

⑫特許公報 (B2)

平3-10919

⑬Int.Cl.⁵

G 21 F 9/28

識別記号

5 2 5 D

庁内整理番号

6923-2G

⑭公告

平成3年(1991)2月14日

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称

原子炉の金属製構造部品の化学的汚染除去方法

⑯特願 昭60-77521

⑮公開 昭60-235099

⑰出願 昭60(1985)4月11日

⑯昭60(1985)11月21日

⑯優先権主張

⑰1984年4月12日⑯西ドイツ(D E)⑯P3413868.4

⑰発明者

ホルストオットー、ベルトルト ドイツ連邦共和国エルランゲン、アイヒホルツシュトーラーセ 7

⑰発明者

ハンス、ヒルニング ドイツ連邦共和国グローセンゼーバッハ、ガルテンシュトラーセ 25

⑰発明者

ルードルフ、バベツヒュ ドイツ連邦共和国エルランゲン フリードリッヒバウエルシュトーラーセ 18

⑰発明者

フーベルト、シュタム ドイツ連邦共和国ニュルンベルク 90、オイセレグロースワイデンミュールシュトーラーセ 48

⑯出願人

シーメンス、アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国ベルリン及ミュンヘン(番地なし)

⑯代理人

弁理士 富村 淳

⑯審査官

後藤 千恵子

公害防止関連技術

1

2

⑮特許請求の範囲

1 まず過マンガン酸塩溶液で酸化処理を行い、その後更に処理するためにジカルボン酸を使用する形式の、原子炉の金属製構造部品を化学的に汚染除去する方法において、酸化処理のために過マンガン酸を使用することを特徴とする原子炉の金属製構造部品の化学的汚染除去方法。

2 過マンガン酸を、過マンガン酸塩を変換することによって例えばカリウム過マンガン酸塩から製造することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 前記の変換を汚染除去すべき構造部品の外に系中での処理中にも行うことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 過マンガン酸を1kg当たり20~400mgの濃度範囲で使用することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5 最高1/3のシウウ酸とジカルボン酸とから成

る混合物を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の方法。

6 混合物のその他のジカルボン酸としてヒドロキシジカルボン酸並びに一層長い鎖長にジカルボン酸を使用することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 ジカルボン酸を直接過マンガン酸溶液に加えることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の方法。

8 過マンガン酸を、水冷却形原子炉の一次冷却剤に加えることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の方法。

9 一次冷却剤をイオン交換樹脂により精製し、その後の運転のために原子炉内に残しておくことを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、まず過マンガン酸塩溶液で酸化処理を行い、その後更に処理するためにジカルボン酸を使用する原子炉の金属製構造部品を化学的に汚染除去する方法に関する。

〔従来の技術〕

特開昭52-118200号公報から公知でありまた実地において使用されている方法では、酸化処理のためにアルカリ性過マンガン酸塩溶液を約100°Cの温度で使用する。次いでこの溶液を脱イオン化剤で洗浄し、その後更にクエン酸塩-シュウ酸塩溶液で更に処理するが、この場合上記溶液はアンモニアでpH値3.5に調整されまた抑制剤並びにエチレンジアミン四酢酸を含んでいる。抑制剤は鉄-Ⅲ-ギ酸塩である。

数個の工程及びその間に存在する洗浄過程をもつ公知の方法は、高濃度の化学薬剤で処理し、極めて長い時間を必要とする。またこの方法は、洗浄目的のために実際に空にする必要がありまた処理後再び充填しなければならない原子炉の一次系統には未だ使用されていない。

〔発明が解決すべき問題点〕

従つて本発明の課題は、原子炉の一次系統並びにその一部を化学的に汚染除去することによって（これは僅かな経費で実施することができる）点検及び修理に従事する作業員の放射線汚染を減少させることを可能とすることにある。その際重要な副次的意義としては、化学的汚染除去に際し、放射線に対する安全性を阻害する二次廃棄物の発生を僅かにとどめることを保証することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば酸化処理に過マンガン酸を使用する。その結果、既に判明しているように極めて僅かな濃度で同じ効果を得ることができ、更に次のジカルボン酸での処理も、より一層少い量の酸で実施でき、それに応じて二次廃棄物の発生も僅かにとどめることができる。しかし何よりもこの処理は、過マンガン酸を水冷原子炉の一次冷却剤に加えることにより行うことができる。従つて一次冷却剤を廃棄することはもはや必要でない。更に本発明方法は、一次冷却剤をイオン交換樹脂により洗浄し、次の運転のために原子炉中の残すようにして実施することができる。

過マンガン酸は有利には過マンガン酸カリウム

を変換することにより製造する。これはイオン交換剤を用いてカリウムを除去することにより行うことができる。この場合変換は処理すべき系統の外にある特別の容器内で行うことができるが、原子力発電所内の補助系統で一次回路全体を汚染除去する過程（一次冷却剤洗浄処理過程の様な）でも行うことができる。この過マンガン酸は1kg当たり20~400mgの濃度で存在する。

本発明の有利な一実施態様は、ジカルボン酸として最高1/3のシュウ酸を有する混合物を使用することにある。その際混合物の他方のジカルボン酸としてはC \geq 3の鎖長のジカルボン酸及びヒドロキシジカルボン酸を使用することが可能である。これらのジカルボン酸は特に一次回路を洗浄するためには直接過マンガン酸溶液に加えられる。これにより従来は一般に行われていた洗浄工程や、過マンガン酸塩溶液の除去及び廃棄又は後処理を省くことができる。

〔効果〕

上記の方法により、公知方法に較べて極めて僅かな化学薬剤濃度を達成することができる。その結果汚染除去すべき構造部品の基材に好ましくない腐食が生じる危険性も相応して減少する。更に一層低い化学薬剤濃度により二次廃棄物の量も少くなる。その結果高い汚染除去効率が得られる。中間及び最終洗浄工程は全く省略することができる。

〔実施例〕

次に本発明を更に詳細に説明するため図面に基づき一実施例を記載する。

加圧水形原子炉はその一次回路1に原子炉圧力容器2、蒸気発生器3及び主冷却剤ポンプ4を含んでいる。主冷却剤ポンプは原子炉圧力容器2から熱導管5を介して蒸気発生器3に達する一次冷却水を、冷導管6を介して原子炉圧力容器2に戻す。

一次冷却水を処理するためには容量調整系統8を使用する。これはポンプ4と蒸気発生器3の範囲の間で冷導管6に排水導管10を介して接続されている。排水導管10は換熱式熱交換器12及び冷却器13を介して遮断弁14に通ずる。遮断弁の後方には貯蔵タンク18に導かれる調整弁15、16及び17が接続されている。貯蔵タンク18から冷却剤は高圧供給ポンプ20を経て一次

回路1に戻される。この際冷却及び洗浄された一次冷却剤は換熱式熱交換器12を通り、その後導管21を介してポンプ4の後方で冷導管6に戻される。

弁15, 16及び17と並行して冷却剤を処理するための装置が存在する。これには24で示された冷却剤洗浄装置及び冷却剤脱ガス化装置25が含まれる。大量の冷却剤を収容するために冷却剤貯蔵装置26が備えられている。24, 25及び26の装置は冷却剤浄化装置27と同じく廃ガス系統28に接続されており、これは冷却剤の処理に際して生じるガス状の放射能担体を収容する。

冷却剤浄化装置27で冷却剤からホウ素を除去し、これを燃焼調整に使用する。ホウ素及びホウ素不含の脱イオン化剤はホウ酸及び脱イオン化剤供給装置30に導かれる。この装置は、更に化学薬剤供給装置32が接続されている導管31を介して、容量調整系統8に接続されている。

冷却剤浄化装置内に生じる液状廃棄物は更に放射性廃水用処理装置35に供給する。これには36として示した放射性濃縮物の処理装置が接続されている。

一次回路1の汚染除去には数工程を伴なう以下の技術的処理過程が存在する。

1-1；運転中の主冷却剤ポンプ4を有する一次回路；温度~90°C、圧力P≈30bar.一次冷却剤中のホウ素濃度2200mg/kg。

1-2；ホウ酸及び脱イオン化剤供給装置30のホウ酸調合装置内でのHMnO₄溶液の調合。

1-3；一次冷却剤にHMnO₄を~50mg/kgの濃度にまで配量。

1-4；一次回路1の温度を100°Cにあげる。

1-5；主冷却剤ポンプ4で回転させることによる酸化処理、5時間。

1-6；温度を50~60°Cに降下。

1-7；例えばホウ酸及び脱イオン化剤供給装置30のホウ酸調合装置内でのジカルボン酸混合物の調合。

1-8；ジカルボン酸の配分、脱ガス化装置25は最大効力で運転。

1-9；ジカルボン酸全量に対して約300~400mg/kgの最終濃度。

2-0；一次回路1の温度を100°Cに上げる。

2-1；冷却剤洗浄装置24を運転開始。
2-2；溶解した溶イオン（活性）並びに、陰イオン/陽イオン交換器によるジカルボン酸の除去。

5 2-3；一次冷却剤を洗浄。
2-4；必要に応じて工程1-2~2-3を繰り返す（第2周期）。
2-5；必要に応じて工程1-2~2-3を繰り返す（第3周期）。

10 第2図には個々の周期に対して化学薬剤濃度を縦座標上にppm単位で表示する。横座標は最高20時間の時間を表わす。

時点T₁で一次回路に過マンガン酸を供給することによって開始する過マンガン酸塩濃度50ppmから出発して酸化処理を行い、汚染の原因となる酸化層の組織を解離させる。この経過は曲線38によつて示す。これはMnO₄含有量の濃度が僅かに減少することを示し、またMnO₂含有量は破線で示した曲線39で表わされる上昇を示す

20 5時間後時点T₂で一次系統内の温度を≤60°Cに下げ、ジカルボン酸混合物を直接過マンガン酸溶液に加える。この場合ジカルボン酸又はヒドロシキジカルボン酸は、曲線部分41で示すように300mg/kgの濃度にまで一次冷却剤に加えられて

25 おり、更に曲線部分42が示すように100mg/kgのシユウ酸が存在する。ジカルボン酸としては例えばメソシユウ酸、マロン酸、ジドロキシフル酸及びジヒドロキシ酒石酸を使用する。添加に際して系中に存在するHMnO₄及びMnO₂がシユウ酸と反応し、Mn⁺⁺イオンに還元される。この場合シユウ酸はCO₂に酸化され、CO₂は脱ガス装置を介して排出される。

30 HMnO₄、シユウ酸反応の終了後、一次回路の内容物を再び100°Cに加熱する。次いで一次冷却剤の1部を分路内に、冷却剤洗浄装置24又は冷却剤浄化装置27の1部であるイオン交換フィルタを介して導く。従つてこの場合原子力発電所内に既に存在する装置が利用される。この場合時点T₃までの20時間の過程で化学薬剤濃度を実際に

40 零にまで下げることができる（曲線44）。その際破線で示した曲線45によつて明らかなように、酸化反応により集められるマンガン量は減少する。しかし同時にまた酸化層の成分量も濾過除去される。これは鉄、クロム、ニッケル及び場合に

よつてはコバルトの量を表わす曲線 4 6 で示す。この場合イオン交換体を介しての陽イオン及びジカルボン酸の除去は、ジカルボン酸が溶解した陽イオンに対して定量的に過剰量で存在するように調整する。これは溶解した放射物が再沈殿するのを阻止するのに決定的な事項である。

図面の簡単な説明

第1図は汚染除去すべき加圧水形原子炉の一次冷却回路とそれに必要な発電所に固有の補助装置を示す図、第2図は第1周期における汚染除去処理の時間経過を表わす図である。

1 ……1次回路、2 ……原子炉圧力容器、3 ……

…蒸気発生器、4 ……主冷却剤ポンプ、5 ……熱導管、6 ……冷導管、8 ……容量調整系統、10 ……排水導管、12 ……換熱式熱交換器、13 ……冷却器、14 ……遮断弁、15, 16, 17 ……調整弁、18 ……貯蔵タンク、20 ……高圧供給ポンプ、21 ……導管、24 ……冷却剤洗浄装置、25 ……冷却剤脱ガス化装置、26 ……冷却剤貯蔵装置、27 ……冷却剤浄化装置、28 ……廃ガス系統、30 ……ホウ酸及び脱イオン化剤供給装置、31 ……導管、32 ……化学薬剤供給装置、35 ……放射性廃水用処理装置、36 ……放射性濃縮物の処理装置。

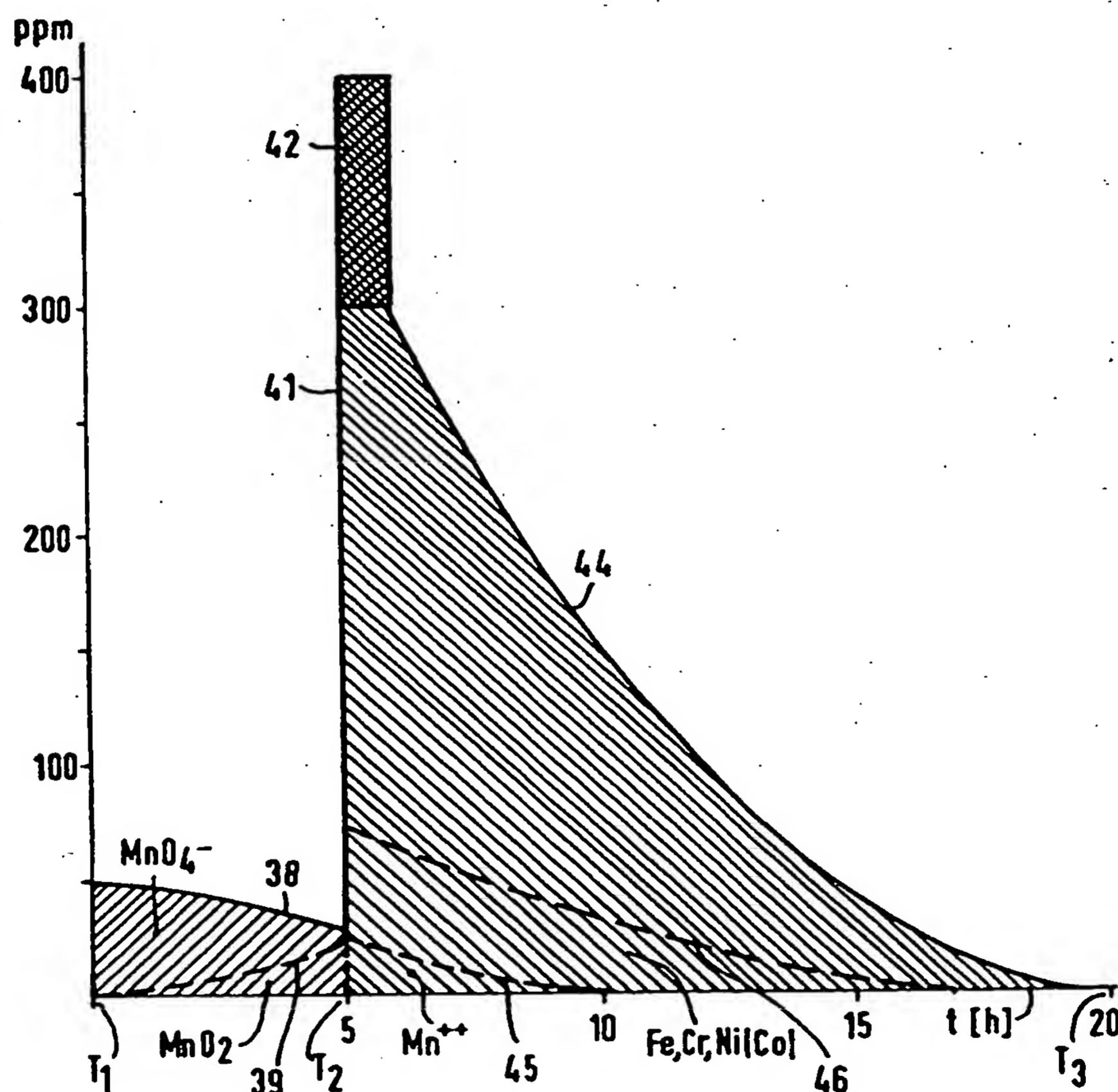


FIG 2

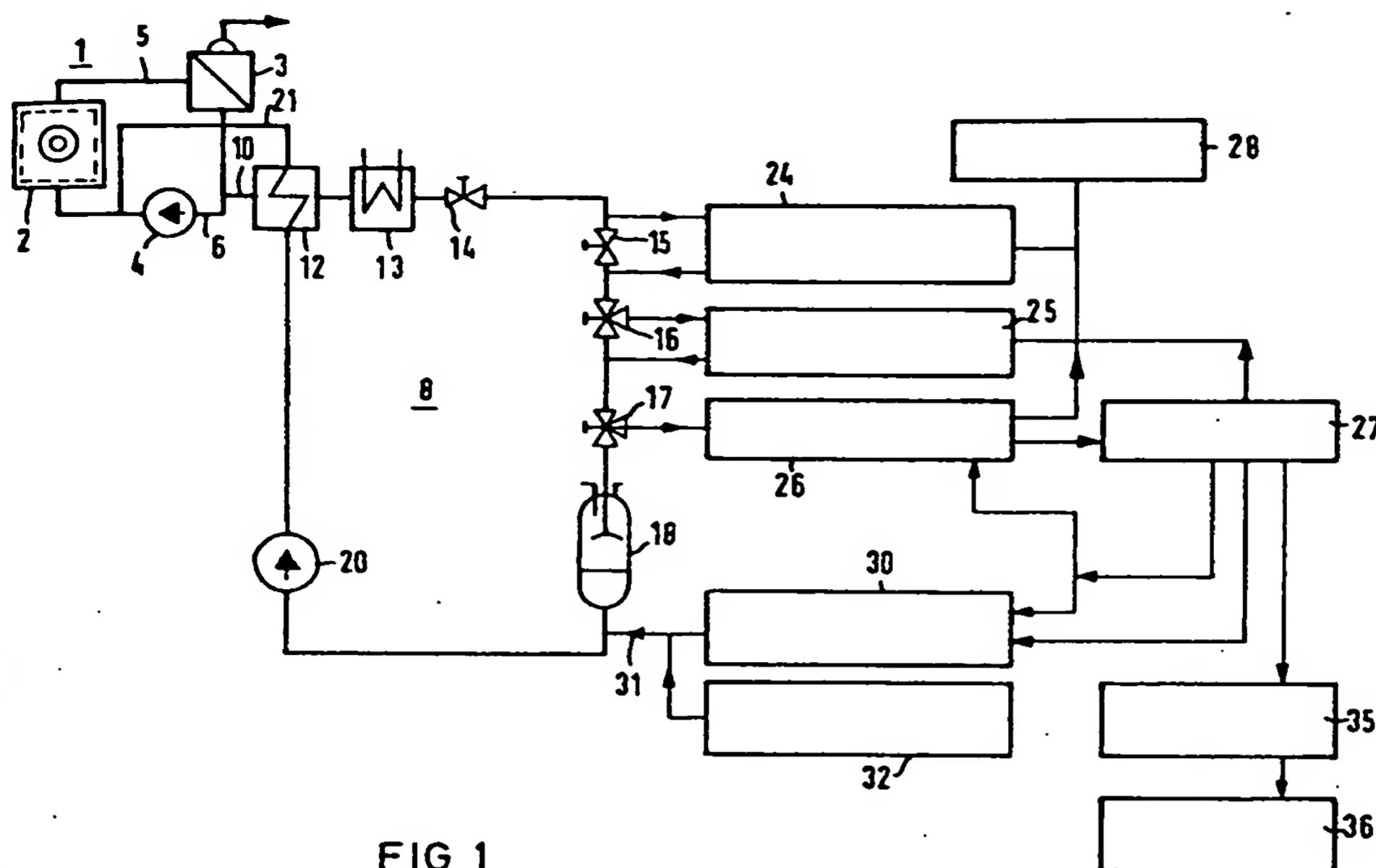


FIG 1